

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63171684 A**

(43) Date of publication of application: **15.07.88**

(51) Int. Cl

B05D 7/14
B05D 3/10
B05D 7/24
C08F220/56
C09D 3/727
C09D 5/00
C09D 5/00
F28F 13/18
F28F 19/04

(21) Application number: **61315818**

(22) Date of filing: **29.12.86**

(71) Applicant: **NIPPON PARKERIZING CO LTD**

(72) Inventor:
SAKO RYOSUKE
OGINO RIKUO
KANAZAWA MIZUKI
NISHIHARA AKIRA
OKITA HIROSHI
SAKAMOTO YOSHINORI

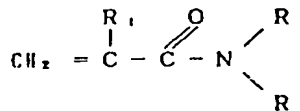
(54) METHOD FOR IMPARTING HYDROPHILICITY OF ALUMINUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily form a coat having corrosion resistance and hydrophilicity, by coating an aq. soln. of a dipolar-ion polymer of a specified structure on the surface of aluminum, and drying the soln.

CONSTITUTION: An aq. soln. contg. at least one kind selected from a group consisting of the dipolar-ion polymer (A) obtained by the copolymer of the monomer (I) expressed by the formula (where R_1 is H or CH_3 , and R_2 and R_3 are H, a 1W4C alkyl group or a benzyl group or a 2W3C alkanol group), a cationic unsaturated monomer (II), and an anionic unsaturated monomer (III) and the dipolar-ion polymer (B) obtained by the aftertreatment of the homopolymer or copolymer of the monomers (I) is prepared. The aq. soln. is coated on the surface of the fin of a heat exchanger made of aluminum, and dried to form a coat having corrosion resistance and hydrophilicity.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-171684

⑬ Int. Cl.⁴

B 05 D 7/14
3/10
7/24

識別記号

1 0 1
3 0 2

庁内整理番号

Z-8720-4F
H-6122-4F
P-8720-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月15日

※審査請求 未請求 発明の数 4 (全18頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウム親水性処理方法

⑯ 特 願 昭61-315818

⑰ 出 願 昭61(1986)12月29日

⑱ 発 明 者 迫 良 輔 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

⑲ 発 明 者 萩 野 陸 雄 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

⑳ 発 明 者 金 沢 泉 樹 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本パーカライジング株式会社内

㉑ 出 願 人 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名
最終頁に続く

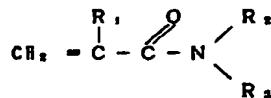
明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムの親水性処理方法

2. 特許請求の範囲

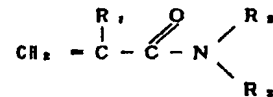
1. 一般式(Ⅰ) :



ここで、R₁ : HまたはCH₃、R₂ - R₃ : H、C₁ ~ C₄のアルキル基、ベンジル基またはアルカノール基である。

で変わされるモノマー(Ⅰ)と、カチオン性不飽和モノマー(Ⅱ)と、アニオン性不飽和モノマー(Ⅲ)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(Ⅰ)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A)、(B)から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

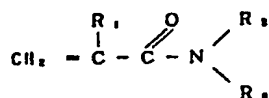
2. 一般式(Ⅰ) :



ここで、R₁ : HまたはCH₃、R₂ - R₃ : H、C₁ ~ C₄のアルキル基、ベンジル基またはC₁ ~ C₄のアルカノール基である。

で変わされるモノマー(Ⅰ)と、カチオン性不飽和モノマー(Ⅱ)と、アニオン性不飽和モノマー(Ⅲ)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(Ⅰ)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A)、(B)から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布して塗膜を形成した後、該塗膜の上に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

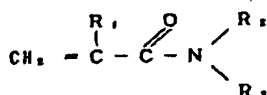
3. 一般式(1) :



ここで、 R_1 : Hまたは CH_3 、 R_2 、 R_3 : H、C₁ ~ C₆のアルキル基、ベンジル基またはC₆H₅のアルカノール基である。

で表わされるモノマー(1)と、カチオン性不飽和モノマー(II)と、アニオン性不飽和モノマー(III)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(1)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A) ; (B)から選ばれた少なくとも1種、ならびに水溶性架橋剤(C)を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

4. 一般式(1) :



器の放熱部および冷却部を構成するフィンの表面を親水化処理する方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、アルミニウムもしくはアルミニウム合金(以下、「アルミニウム」と総称する)より構成されるアルミニウム製熱交換器のフィン等において、白錆防止を目的とした表面処理として陽極酸化皮膜、ペーナイト皮膜、並に樹脂皮膜処理などが行われているが、これらの処理により形成される皮膜表面は水濡れ性がほとんどなく、むしろ撥水性がある。又、白錆防止のためクロメート化成皮膜処理なども行なわれている。クロメート化成皮膜は皮膜形成初期には多少の水濡れ性があるが、クロメート処理だけでは十分な親水性は得られない。またクロメート化成皮膜は特に加温乾燥条件下における経時によって、親水性面から疎水性面に変化する傾向があるので熱交換器のフィンの皮膜としては問題がある。

一方熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却硬化

ここで、 R_1 : Hまたは CH_3 、 R_2 、 R_3 : H、C₁ ~ C₆のアルキル基、ベンジル基またはC₆H₅のアルカノール基である。

で表わされるモノマー(1)と、カチオン性不飽和モノマー(II)と、アニオン性不飽和モノマー(III)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(1)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A) ; (B)から選ばれた少なくとも1種、ならびに水溶性架橋剤(C)を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布して塗膜を形成した後に、該塗膜の上に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の表面を親水性処理に関するものであり、さらに詳しく述べるならばアルミニウム製熱交換

器を向上させるために放熱部および冷却部の面積を出来る限り大きくとる様設計されているため、フィンの間隔が極めて小さい。このため、冷却用として用いる場合、大気中の水分が熱交換器表面、特にフィン間隙に凝集する。凝集した水は、フィン表面が疎水性面である程水滴になり易く、且つフィン間隙で目詰りを起して通風抵抗が増加し、熱交換率を低下させる。

又、フィン間隙に溜った水滴は熱交換器の送風機によって飛散し易くなり、熱交換器の下部に設置した水滴受皿で受けきれず、熱交換器の近傍を水で汚す。

従って、水滴がフィン間隙に残り水滴による目詰りを起させない様にするため、アルミニウム表面に親水性を与え、水濡れ性を向上させる処理が提案されている。特に、水ガラス等の珪酸塩でフィンを処理する方法は、水濡れ性、耐熱性が高く、価格も安いところから、多くの方法が提案されている。珪酸塩等の無機化合物と有機化合物の使用方法的観点から従来の方法を整理すると、次の四

つの層構成方法に分けられる。

そのひとつの方法④は、化成処理したアルミニウム表面に直接珪酸塩水溶液を塗布し、乾燥する方法である。この方法としては、例えば特開昭60-221582号公報は、アルミニウム板上にケイ酸塩、ペーマイト等より構成される親水性無機皮膜層を形成し、その上に重合度が50以上の親水性有機高分子皮膜を形成したフィン材を開示している。

別法⑤として、アルミニウム表面に予め有機高分子皮膜を形成後、この上に珪酸塩溶液を塗布し、乾燥する方法等が提案されている。この方法は例えば特開昭60-117098号公報に提案されている。さらに、特開昭59-205596号公報に記載のものが、この公報に開示されたフィン材は、アルミニウム板上に有機高分子樹脂耐食皮膜を形成し、その上にシリカゾル、ケイ酸、水ガラスなどのケイ酸塩より構成される親水性皮膜を形成したものである。

他の別法として有機高分子化合物と無機珪酸塩の混合物をアルミニウム表面に塗布する提案がさ

れている。この提案は例えば次の公開公報に見られる。

特開昭60-8598号公報は、スチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ブチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリル酸あるいはこれらの塩と、 $xH_2O \cdot ySiO_2$ ($M=Li, Na, K, \gamma/x \geq 2$) で示されるケイ酸塩化合物との混合物を被覆層とフィン材を開示している。

特開昭60-101156号公報は、アルカリケイ酸塩とカルボニル基を含む化合物（アルデヒド類、エステル類、アミド類など）を含むアルミニウムの親水性皮膜形成剤を開示している。

次に、アルミニウムの親水性処理に有機化合物を用いる従来技術のうち、特開昭59-205,596号は有機溶剤を使用する方法に関する。すなわち、同公報に示された有機化合物は、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、たとえばポリ塩化ビニル-酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなビニル系樹脂、スチロール系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、ケイ素系

樹脂、ジアルキルフタレート系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ユリアメラミン系樹脂、ポリアセタール系樹脂および縮醛系樹脂などであり、これらは有機溶剤を使用して塗布されることが多い。一方、前掲特開昭60-101156号公報に記載されたアルミニウムの親水性処理剤に含有されるカルボニル基を有する低分子有機化合物（例えばグリオキサール）および水溶性有機高分子化合物（例えばアクリルアミドとアクリル酸の共重合体）は水に希釈されてアルミニウム上に塗布されそして加熱乾燥される。

さらに、有機化合物としてポリアクリルアミドを親水性処理に使用する従来技術について検討すると、特開昭60-101,156号公報、特開昭61-8,598号公報に示されているように、ポリアクリルアミドを親水性処理剤として用いることは公知であるが、これらの水溶液中濃度が低い場合には均一に混合するが、乾燥段階等で濃度が上昇するに従ってアルカリ珪酸塩層とポリマー層が相分離を起す

ために、性能の再現性に屢々バラツキを生じる欠点がある。

特開昭60-221,582⁵⁾の方法では、ポリアクリルアミドを親水性有機皮膜形成剤として、親水性無機皮膜層上に形成し、重合度を適宜調整した親水性有機高分子皮膜層により、加工時のプレス油の溶剤脱脂を容易にするとともに、親水性無機皮膜上に脱脂後残存した親水性有機高分子層により無機親水性皮膜のピンホールを埋めることが提案されている。なお、同公報ではポリアクリルアミドはジルコニウム、チタン等の化合物よりなる架橋剤により、親水基がすべて架橋されない範囲で架橋される。上記公報のフィン材が、熱交換器用部材として溶剤脱脂された後に最終的に親水性皮膜として残るのは珪酸塩処理やペーマイト処理によって生成した最下層の無機親水性皮膜層である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

第1番目に述べた従来の親水性処理層構成方法④（化成処理したアルミニウムに直接珪酸塩水溶

液塗布)により形成される皮膜は、親水性皮膜ではあるが耐食性皮膜ではないため、皮膜形成によりかえって、耐食性が低下し、白錆発生傾向が高まるなどの欠点があった。

第2番目に述べた従来の親水性処理層構成方法④(有機高分子皮膜形成後、珪酸塩皮膜形成)では、耐食性と初期の親水性は充分であるが、上層の珪酸塩が凝縮水で流去され易いため、親水持続性が悪いという欠点があった。

第3番目に述べた従来の親水性処理層構成方法⑤(有機高分子と珪酸塩の混合物塗布)でアルミニウム上に形成される皮膜に含まれる珪酸塩は親水性であるため、この方法で処理されたフィンはアルミニウムの白錆発生を促進する傾向がある。また、アルミニウム上に混合物を塗布し、乾燥する段階で珪酸塩と有機高分子が相分離するため製造条件による性能のばらつきが大きく、フィンの親水性は不十分になる場合が多い。

そこで、本発明者らは、従来技術を種々検討の結果、アルミニウム上に塗布する有機高分子皮膜

についてさらに検討を行なった。

上記のような耐水、耐食性のある有機高分子皮膜を下塗として用いる特開昭59-205,596号公報の方法は、有機溶剤を使用することが多いため、火災や環境汚染の問題があると同時に、生成した下塗塗膜の親水性が低いために水ガラス水溶液を上塗として得く均一に塗布することが困難である。

よって、本発明者は有機高分子化合物の水溶液をアルミニウムに塗布する方法を検討した。下塗りに用いる水溶性有機化合物には、種々のものがあるが、入手し易く安価であること、架橋剤との反応によって非水溶化し得る基を有すること、形成した皮膜が加水分解反応などに対して安定であると同時に、後の加工時に加えられる外力や熱に対しても、十分な強さを保持する等の点から(メタ)アクリルアミド及びその誘導体のポリマーが最適である。

なお、ポリアクリルアミド等が示されている特開昭60-221,582号の方法では、フィン材上にはポリアクリルアミドはほとんど残存しないために、

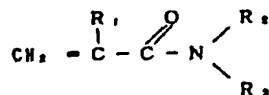
同方法は層構成に関しては第1番目に述べられた従来技術に該当し、ポリアクリルアミド等の水溶性有機化合物をフィンの永久的皮膜として使用する方法は示されておらない。

以上のとおり種々検討の結果、本発明者は、層の構成として、有機高分子化合物一層のみでも十分な耐食性と、親水性(流水耐久性も含む)を有する塗装フィンを提供すれば、第1番目の層構成技術の欠点を解消できるとともに、多様な層構造を實現できるとの着想に到達した。

上記のような有機高分子化合物層を下塗り塗膜とし、その上に、第2番目の層構成技術のように珪酸塩皮膜形成すると親水性の面でフィンの性質の一層の改良が期待される。さらに、必要であれば、下塗としては高い耐食性と、上塗の均一塗装には充分な親水性を保持した皮膜を形成させた二層構造の上に高親水性の有機皮膜を形成させると、後加工時に使用する工具の摩耗に問題のある無機親水層、例えばシリカゲルや水ガラスの剥出を避けることもできる。

(問題点を解決するための手段)

本願第1発明は、一般式：



—ここでR₁：HまたはCH₃、R₂—R₃：H、C₁～C₄のアルキル基、ベンジル基またはC₆H₅のアルキル基である。—

で表わされるモノマー(I)と、カチオン性不飽和モノマー(II)と、アニオン性不飽和モノマー(III)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(I)の水モポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A)、(B)から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とする。

本願第2発明は、第1発明で得られた皮膜上に更に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成させることを特徴とする。

第3発明は、モノマー (I) と、カチオン性不飽和モノマー (II) と、アニオン性不飽和モノマー (III) との共重合により得られる両イオン性ポリマー (A)、及び前記モノマー (I) のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー (B) よりなる群 (A)、(B) から選ばれた少なくとも1種、ならびに水溶性架橋剤 (C) を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とする。

第4発明は、第3発明で得られた皮膜上に更に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成させることを特徴とする。

ポリアクリルアミド (一般式の $R_1, R_2, R_3, -H$) が親水性にすぐれていることは公知であるが、線状構造のものは水に溶解し易いため熱交換器の親水性皮膜には不適である。ところが、ポリアクリルアミドを両イオン性ポリマーとし、あるいはさらに、架橋剤によって網状構造にすると、水に不溶性となり、熱交換器の皮膜として用いることができ、皮膜として種々のすぐれた性質

が現われることが分かった。すなわち本発明に於ては生成皮膜を非水溶化して流水中に置いても流去することなく、永続性のある皮膜を形成させ、また、後加工工程で使用される場合もある有機溶媒、例えばトリクロロエタン等に対しても溶解することを防止する。このようなすぐれた性質を得るためには、両イオン性ポリマー (A)、(B) を生成するか、あるいは、さらに、水溶性の架橋剤を水溶性 (共) 重合体溶液中に均一に混合し、架橋反応を十分に進行させることが必要である。

さらに、後述の如く、基体となるアルミニウム表面に耐食性を賦与することを目的としてクロム酸、重クロム酸やその塩類等を添加する場合にも、上記モノマー (I)、(II)、(III) により生成されるポリマーは、充分な混合安定性を有しているため、クロム酸によるアルミニウム表面の耐食化処理と (共) 重合体塗膜形成処理が一回の操作で完了し、さらに両処理効果が組み合わされて、すぐれた表面性能が得られる。

以下、具体的に本発明を説明する

水溶性無機架橋剤 (C) としては、ポリマー (A)、(B) と錯化合物を形成し得る金属化合物を用いることができる。錯化合物を形成し得る金属化合物 (C') としては、下表の4配位数以上の金属化合物が挙げられ、特にCr, Ti, Al, Zr化合物のうち、特に水溶性の高い化合物、すなわち、下記表1のクロム酸、重クロム酸及びその塩、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、乳酸とチタニウムアルコキシドとの反応物、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコン弗酸及びその塩、硫酸アルミ等が有効である。

以下余白

表1

配位数	金 属 イ オ ン
2	Cu(I) Ag(I) Hg(I) Hg(II)
4	Li(I) Be(II) B(III) Zn(II) Cd(II) Hg(II) Al(III) Co(II) Ni(II) Cu(II) Ag(II) Au(III) Pd(II) Pt(II)
6	Ca(II) Sr(II) Ba(II) Ti(IV) V(III) V(IV) Cr(III) Mn(II) Mn(III) Fe(II) Fe(III) Co(II) Co(III) Ni(II) Pd(IV) Pt(IV) Cd(II) Al(III) Sc(III) Y(III) Si(IV) Sn(II) Sn(IV) Pb(II) Pb(IV) Ru(III) Rh(III) Os(III) Ir(III)ランタニド Zr(IV) Hf(IV) Mo(IV) W(IV) U(IV) ユラニル

水溶性有機架橋剤としては、水溶性のブロック化ポリイソシアネート及び/または、水溶性のポリメチロール、ポリグリシジル、ポリアジリジル化合物を用いることができる。この具体例としては、また、水溶性架橋剤として、 NaHSO_3 でブロック化したポリイソシアネート (例：第一工業製薬製エラストロン)、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロール化ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドのジグリシジルエーテル、ジアリジリジル化ポリエチレンオキシド等の有

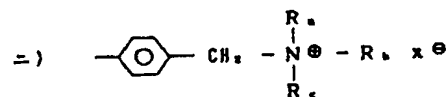
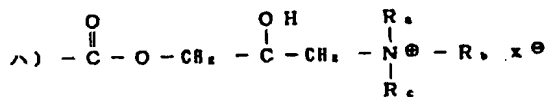
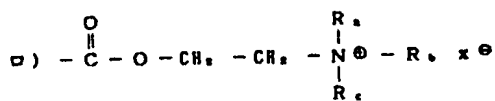
無機架橋剤を使用することもできる。

水溶性架橋剤としては有機架橋剤と無機架橋剤を併用することもでき、その例としては、溶性のCr, Ti, Al, Zn化合物と水溶性のブロック化ポリイソシアネート、ポリメチロール、ポリグリシジル、ポリアジリジル化合物との併用が可能である。

架橋剤(B)の使用量は、架橋剤の種類により異なり、また(共)重合体(A)の塗膜を耐食性を主体とした下塗として使用する場合は少なく、一層塗布型で用いる場合は多くなるため、共重合体(A)の塗膜の用途によっても異なるが、一般的に言えば使用する重合体または共重合体の100重量部に対して1~400重量部、好ましくは、5~200重量部程度が使用される。

本発明で使用する両イオン性ポリマーの具体例としては一般式(I')_r-(II)_s-(IV)_t-(II)の例がある。

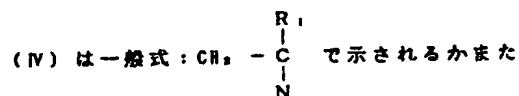
mモルのモノマーがカチオン性モノマー、nモルのモノマーがアニオン性モノマーであり、s>



ここで、R_a, b, c = H、アルキル、ヒドロキシアルキル、フェニル、ベンジル

r = 1~3

x[⊖] = 無機、有機酸残基である。



は無水マレイン酸、イタコン酸をカルボン酸、ス

40、m = 1~59、n = 1~59、0 ≤ o < 30である。

(I') はメタクリルアミド、Nメチルアクリルアミド、Nジメチルアクリルアミドである。

(II) は共重合可能なノニオン性モノマーであり、具体例は、

2-ヒドロキシ(メタ)クリレート、

ジアセトンアクリルアミド、

メチロールアクリルアミド、

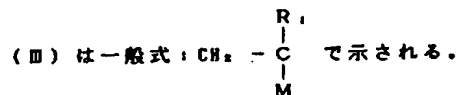
アクリロイルモルホリン、

アクリルニトリル、

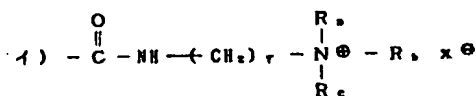
(メタ)アクリル酸エステル、

スチレン、

酢酸ビニルである。



Mは、例えば下記イ)~ホ)

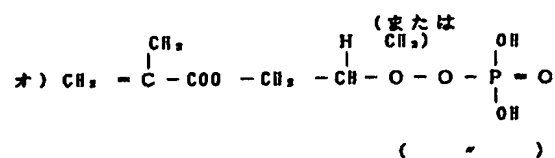
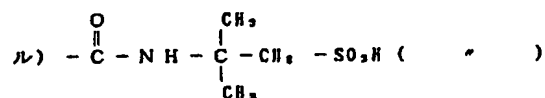
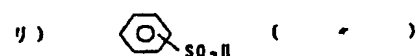


ルフォン酸(フオスフォン酸)基を有する不飽和化合物との共重合体である。

Nは例えば、

へ) -COOH (又はその塩)

ト) -SO₃H (")



である。

また、ポリマーの後処理の具体例は、

i) アミド基の加水分解によるカルボキシル基への転化、

ii) アミド基を $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 及びホルムアルデヒドによるマンニッヒ反応による

$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ への転化、

(但し、 R_1, R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルカノール基、ベンジル基である)、

iii) 側鎖エステル基とアルキレンジアミン ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$) の反応による $-\text{CONH}-\text{R}_3-\text{NH}_2$ の導入

(但し、 R_3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基である)、

iv) ii) 及び iii) の反応により得られるアミン基のアルキル基化による 4 級アミノ化合物である。

上記水溶液の塗装方法としては浸漬、噴霧、刷毛、ロール、フローコート法等が使用されるが、塗装時の糸曳現象を抑えるためには分子量は 200 万以下、好ましくは 100 万以下とするのが適当で

塗布液の安定性は組成によって夫々異なるが、両イオン性ポリマーの等電点近傍の使用はポリマーの析出分離が起るため、回避する必要がある。また架橋剤側から言えば、金属化合物使用の場合は、一般的に言えばカチオン性ポリマーを用いる場合は、中性～酸性側に、アニオン性ポリマーを使用する場合は中性～アルカリ性側で保つことが好ましい。

また、架橋剤側から言えば、金属化合物使用の場合は例えば、炭酸ジルコルアアンモニウム等特殊な化合物以外では一般的に酸性側が好ましく、有機架橋剤の場合は、イソシアネート系にあっては酸性側、メチロール、グリシシル、アジリジン系ではアルカリ性側に保つのが好ましい。

第 2, 4 発明において、有機高分子皮膜上に塗布される水ガラスの $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比 (M は $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) は、特に制限がないが、2～5 のものが一般に使用される。珪酸塩水溶液の濃度は、塗布し易いように定めればよく、親水性面の性能上の制限は特に制限はない。珪酸塩水溶液の塗布量

ある。濃度や粘度については、使用する塗装方法、所望膜厚等により適当なものが選ばれる。塗膜厚としては、特に熱交換基に用いる場合には、熱効率を高めると共に、耐食性にも寄与させるため 0.1 ミクロンから 10 ミクロン以下、好ましくは 0.2 ミクロンから 2 ミクロン程度とするのが好ましい。

アルミニウムは予め脱脂処理をし、直接塗布または、ペーマイト処理、クロメート処理等の化成処理を施してから塗布しても良い、但し直接塗布の場合はクロム酸、重クロム酸及びその塩類の添加は特に有効である。

この他に、防錆剤、充満剤、着色剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、防菌防霉剤などが、本願の趣旨や、皮膜性能を損わない範囲で添加し得る。

前述の如く、塗料溶媒としては水を用いるのが、乾燥の促進や、塗膜状態の改善のためにアルコール、ケトン、セロソルブ等の水溶性溶剤の併用を妨げるものではない。

は、加熱乾燥後に 0.1～5 μm の厚さの珪酸塩皮膜が形成されるようにすることが望ましい。皮膜の厚さが 0.1 μm 未満であると、親水性持続効果が十分でなく、5 μm を越えると珪酸塩が十分硬化（非水溶化）されなくなったり、亀裂発生などが起り、また熱交換機の性能への悪影響が懸念される。また、水ガラスに、ポリマー、例えばアクリル酸の水溶性塩を添加すると亀裂発生の防止に有効である。珪酸塩の加熱乾燥温度は 100～250℃ および 20 秒～10 分の範囲内において、高（低）温側では短（長）時間加熱とする。

(作 用)

本発明により、両イオン性ポリマーを乾燥して得た塗膜は、水に不溶となるのでアルミニウムフインの塗膜として使用可能になり、従来からポリアクリルアミドについて知られていた親水性の他に、耐食性がすぐれているとの知見が得られた。かかるすぐれた性質を有する塗膜はアルミニウム熱交換器用表面皮膜として好適である。

以下実施例によりさらに本発明を説明する。

(実施例)

実施例における試験法は次のとおりであった。

試験法

- ・ 接触角 固体表面上に静置した直径1～2 mmの小水滴の接触角をPACB接触角計CA-P型(協和界面化学)を用いて測定した。
加工後初期のもの、流水浸漬1週間後のもの、40℃恒温槽中に1週間放置後のものについてそれぞれ測定した。
- ・ 耐食性 塩水噴霧試験法JIS Z-2371に基づく白錆面積が5%に達する迄の噴霧テスト時間で示す。
- ・ 流水安定性 室温で流水中に8 H。浸漬後、16 H。、80℃で乾燥する処理を1 cycle とし、5 cycle 後の耐水接触角で示す。

実施例 1

アクリルアミド95モル%、アクリル酸5モル%の共重合物のアクリルアミド部分約11モル%を、ジメチルアミン及びホルムアルデヒドとの反応により、ジメチルアミノメチル化して得られたポリマーの10 g/g水溶液を、クロム酸クロメート処理されたアルミニウム板上に塗布し、250℃の電気乾燥炉中で加熱乾燥した。付着した塗膜重量は0.3 g/m²であった。

実施例 2、3

表1に示すように条件を変えて実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

以下空白

表 1

実施例 No.	化成処理	ポ リ マ ー	無機架橋剤	有機架橋剤	その他	上 塗
1	クロム酸 クロメート	アクリルアミド (95%) アクリル酸 (5%) の混合共重合物	ジメチルアミン ホルムアルデヒド	マンニッヒ反応により 約11モル%アミド基を ジメチルアミノメチル 化 20 g/g	—	—
2	リン酸 クロメート	アクリルアミド (40%) アクリル酸 (10%) 2-ヒドロキシ-3- メタクリロキシプロピル・トリメチル アンモニウムクロライド (40%)	2-ヒドロキシエチル アクリレート (10%)	混合共重合物 40 g/g	エラストロン A-42 10 g/g	りん酸 30 g/g 水ガラス 上
3	な し	アクリルアミド (60%) スチレンスルホン酸ナトリウム (30%) ジメチルアミノエゲルアクリレート (10%)	混合共重合物	無水クロム酸 4 g/g	—	—

表 2

実施例 No	接 触 角 (度)		耐食性 H R S
	初期	流水 テスト後	
1	15~20°	35~45°	> 240
2	< 5°	20~25°	"
3	20~25°	30~40°	> 216

(発明の効果)

本発明によると親水性および耐食性にすぐれた
皮膜が得られる。

第1頁の続き

⑨Int. Cl. 4

C 08 F 220/56
C 09 D 3/727
5/00

F 28 F 13/18
19/04

識別記号

MNC
PFW
PPG
108

庁内整理番号

8620-4J
7224-4J
7224-4J

7380-3L
7380-3L

⑫発 明 者 西 原

瑛

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジン
グ株式会社内

⑫発 明 者 置 田

宏

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジン
グ株式会社内

⑫発 明 者 坂 本

義 則

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本バーカライジン
グ株式会社内

手続補正書(自発)

昭和62年12月25日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

6. 補正の対象
明細書全文
7. 補正の内容
別紙の通り
8. 添付書類の目録
全文補正明細書

1通

1. 事件の表示

昭和61年特許願第315818号

2. 発明の名称

アルミニウムの親水性処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本パーカライズング株式会社

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外5名)

外
理
士
伊
藤
士

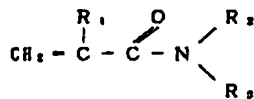
全文補正明細書

1. 発明の名称

アルミニウムの親水性処理方法

2. 特許請求の範囲

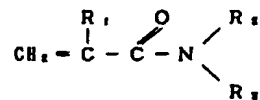
1. 一般式:



—ここで、 R_1 : Hまたは CH_3 、 R_2 及び R_3 :
H、C₁~C₆のアルキル基、ベンジル基または
C₇~C₈のアルカノール基である—

で表わされるモノマー(I)と、カチオン性不飽和モノマー(II)と、アニオン性不飽和モノマー(III)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(I)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A)、(B)から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

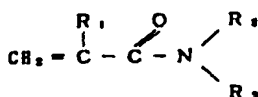
2. 一般式:



—ここで、 R_1 : Hまたは CH_3 、 R_2 及び R_3 :
H、C₁~C₆のアルキル基、ベンジル基または
C₇~C₈のアルカノール基である—

で表わされるモノマー(I)と、カチオン性不飽和モノマー(II)と、アニオン性不飽和モノマー(III)との共重合により得られる両イオン性ポリマー(A)、及び前記モノマー(I)のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー(B)よりなる群(A)、(B)から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布して塗膜を形成した後、該塗膜の上に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

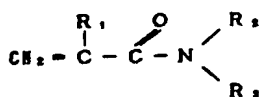
3. 一般式:



ここで、 R_1 : H または CH_3 、 R_2 及び R_3 : H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、ベンジル基または $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のアルカノール基である。

で変わされるモノマー (I) と、カチオン性不飽和モノマー (II) と、アニオン性不飽和モノマー (III) との共重合により得られる両イオン性ポリマー (A)、及び前記モノマー (I) のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー (B) よりなる群 (A)、(B) から選ばれた少なくとも1種、ならびに水溶性架橋剤 (C) を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とするアルミニウムの親水性処理方法。

4. 一般式:



器の放熱部および冷却部を構成するフィンの表面を親水化処理する方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、アルミニウムもしくはアルミニウム合金(以下、「アルミニウム」と総称する)より構成されるアルミニウム製熱交換器のフィン等において、白錆防止を目的とした表面処理として陽極酸化皮膜、ペーマイト皮膜、並に樹脂皮膜処理などが行われているが、これらの処理により形成される皮膜表面は水濡れ性がほとんどなく、むしろ撥水性がある。又、白錆防止のためクロメート化成皮膜処理なども行なわれている。クロメート化成皮膜は皮膜形成初期には多少の水濡れ性があるが、クロメート処理だけでは十分な親水性は得られない。またクロメート化成皮膜は特に加温乾燥条件下における経時によって、親水性面から疎水性面に変化する傾向があるので熱交換器のフィンの皮膜としては問題がある。

一方熱交換器の多くは、放熱あるいは冷却効果

を向上させるために放熱部および冷却部の面積を出来る限り大きくとる様設計されているため、フィンの間隔が極めて小さい。このため、冷却用として用いる場合、大気中の水分が熱交換器表面、特にフィン間隙に凝縮する。凝縮した水は、フィン表面が疎水性面である程水滴になり易く、且つフィン間隙で目詰りを起して通風抵抗が増加し、熱交換率を低下させる。

又、フィン間隙に溜った水滴は熱交換器の送風機によって飛散し易くなり、熱交換器の下部に設置した水滴受皿で受けきれず、熱交換器の近傍の水で汚す。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の表面を親水性処理に関するものであり、さらに詳しく述べるならばアルミニウム製熱交換

器の放熱部および冷却部の面積を出来る限り大きくとる様設計されているため、フィンの間隔が極めて小さい。このため、冷却用として用いる場合、大気中の水分が熱交換器表面、特にフィン間隙に凝縮する。凝縮した水は、フィン表面が疎水性面である程水滴になり易く、且つフィン間隙で目詰りを起して通風抵抗が増加し、熱交換率を低下させる。

又、フィン間隙に溜った水滴は熱交換器の送風機によって飛散し易くなり、熱交換器の下部に設置した水滴受皿で受けきれず、熱交換器の近傍の水で汚す。

従って、水滴がフィン間隙に残り水滴による目詰りを起させない様にするため、アルミニウム表面に親水性を与え、水濡れ性を向上させる処理が提案されている。特に、水ガラス等の珪酸塩でフィンを処理する方法は、水濡性、耐熱性が高く、価格も安いところから、多くの方法が提案されている。珪酸塩等の無機化合物と有機化合物の使用方法の観点から従来の方法を整理すると、次の四

つの層構成方法に分けられる。

そのひとつの方法④は、化成処理したアルミニウム表面に直接珪酸塩水溶液を塗布し、乾燥する方法である。この方法としては、例えば、特開昭50-38645がある。次の方法⑤として特開昭60-221582号公報は、アルミニウム板上にケイ酸塩、ペーマイト等より構成される親水性無機皮膜層を形成し、その上に重合度が50以上の親水性有機高分子皮膜を形成したフィン材を開示している。

別法⑥として、アルミニウム表面に予め有機高分子皮膜を形成後、この上に珪酸塩溶液を塗布し、乾燥する方法等が提案されている。この方法は例えば、特開昭56-205596号公報に記載のものがある。この公報に開示されたフィン材は、アルミニウム板上に有機高分子樹脂耐食皮膜を形成し、その上にシリカゾル、ケイ酸、水ガラスなどのケイ酸塩より構成される親水性皮膜を形成したものである。

他の別法⑦として有機高分子化合物と無機珪酸塩の混合物をアルミニウム表面に塗布する提案

がされている。この提案は例えば次の公開公報に見られる。

特開昭61-8598号公報は、スチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ブチレンマレイン酸共重合体、ポリアクリル酸あるいはこれらの塩と、 $xM_2O \cdot ySiO_2$ ($M = Li, Na, K, y/x \geq 2$) で示されるケイ酸塩化合物との混合物を被覆層とするフィン材を開示している。

特開昭60-101156号公報は、アルカリケイ酸塩とカルボニル基を含む化合物（アルデヒド類、エステル類、アミド類など）を含むアルミニウムの親水性皮膜形成剤を開示している。

次に、アルミニウムの親水性処理に有機化合物を用いる従来技術のうち、特開昭59-205596号は有機溶剤を使用する方法に関する。すのわち、同公報に示された有機化合物は、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、たとえばポリ塩化ビニル-酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなビニル系樹脂、スチロール系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、ケイ素系

樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ユリアメラミン系樹脂、ポリアセタール系樹脂および繊維素系樹脂などであり、これらは有機溶剤を使用して塗布されることが多い。一方、前掲特開昭60-101156号公報に記載されたアルミニウムの親水性処理剤に含有されるカルボニル基を有する低分子有機化合物（例えばグリオキサール）および水溶性有機高分子化合物（例えばアクリルアミドとアクリル酸の共重合体）は水に希釈されてアルミニウム上に塗布されそして加熱乾燥される。

さらに、有機化合物としてポリアクリルアミドを親水性処理に使用する従来技術について検討すると、特開昭60-101156号公報、特開昭61-8598号公報に示されているように、ポリアクリルアミドを親水性処理剤として用いることは公知であるが、水溶液中濃度が低い場合には均一に混合しているが、乾燥段階等で濃度が上昇するに従ってアルカリ珪酸塩層とポリマー層が相分離を起すため

に、性能の再現性に屢々バラツキを生じる欠点がある。

特開昭60-221582号の方法では、ポリアクリルアミドを親水性有機皮膜形成剤として、親水性無機皮膜層上に形成し、重合度を適宜調整した親水性有機高分子皮膜層により、加工時のプレス油の溶剤脱脂を容易にするとともに、親水性無機皮膜上に脱脂後残存した親水性有機高分子層により無機親水性皮膜のピンホールを埋めることが提案されている。なお、同公報ではポリアクリルアミドはジルコニウム、チタニウム等の化合物よりなる架橋剤により、親水基がすべて架橋されない範囲で架橋される。上記公報のフィン材が、熱交換器用部材として溶剤脱脂された後に最終的に親水性皮膜として残るのは珪酸塩処理やペーマイト処理によって生成した最下層の無機親水性皮膜層である。

（発明が解決しようとする問題点）

第1番目に述べた従来の親水性処理層構成方法

④（化成処理したアルミニウムに直接珪酸塩水溶液塗布）により形成される皮膜は、親水性皮膜ではあるが耐食性皮膜ではないため、皮膜形成によりかえって、耐食性が低下し、白錆発生傾向が高まるなどの欠点があった。

第2番目に述べた従来の親水性処理層構成方法③（無機皮膜形成後、有機高分子皮膜形成）では、親水性皮膜の主体はペーマイト、珪酸塩等の無機皮膜であって、有機皮膜は、上記無機皮膜がプレス油で汚染され親水性となるのを防ぐのが主目的で、この目的を果たして後は、プレス油と共に脱脂工程で除去されるために、耐食性は勿論親水性も不十分なものであった。

第3番目に述べた従来の親水性処理層構成方法⑤（有機高分子皮膜形成後、珪酸塩皮膜形成）では、耐食性と初期の親水性は充分であるが、上層の珪酸塩が凝縮水で流去され易いため、親水持続性が悪いという欠点があった。

第4番目に述べた従来の親水性処理層構成方法⑥（有機高分子と珪酸塩の混合物塗布）でアルミ

ニウム上に形成される皮膜に含まれる珪酸塩は親水性であるため、この方法で処理されたフィンはアルミニウムの白錆発生を促進する傾向がある。また、アルミニウム上に混合物を塗布し、乾燥する段階で珪酸塩と有機高分子が相分離するため製造条件による性能のばらつきが大きく、フィンの親水性は不十分になる場合が多い。

そこで、本発明者は、従来技術を種々検討の結果、アルミニウム上に塗布する有機高分子皮膜についてさらに検討を行なった。

上記のような耐水、耐食性のある有機高分子皮膜を下塗として用いる特開昭59-205596号公報の方法は、有機溶剤を使用することが多いため、火災や環境汚染の問題があると同時に、生成した下塗り塗膜の親水性が低いために水ガラス水溶液を上塗りとして塗く均一に塗布することが困難である。

よって、本発明者は有機高分子化合物の水溶液をアルミニウムに塗布する方法を検討した。下塗りに用いる水溶性有機化合物には、種々のものが

あるが、入手し易く安価であること、架橋剤との反応によって非水溶化し得る基を有すること、形成した皮膜が加水分解反応などに対して安定であると同時に、後の加工時に加えられる外力や熱に対しても、十分な強さを保持する等の点から（メタ）アクリルアミド及びその誘導体のポリマーが最適である。

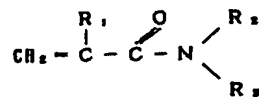
なお、ポリアクリルアミド等が示されている特開昭60-221582号の方法では、フィン材上にはポリアクリルアミドはほとんど残存しないために、同方法は層構成に関しては第1番目に述べられた従来技術に該当し、ポリアクリルアミド等の水溶性有機化合物をフィンの永久的皮膜として使用する方法は示されておらない。

以上のとおり種々の検討の結果、本発明は、層の構成として、有機高分子化合物一層のみでも十分な耐食性と、親水性（流水耐久性も含む）を有する塗装フィンを提供すれば、第1番目の層構成技術の欠点を解消できるとともに、多様な層構造の親水性被覆層を実現できるとの着想に到達した。

上記のような有機高分子化合物層を下塗り塗膜とし、その上に、第2番目の層構成技術のように珪酸塩皮膜形成すると親水性の面でフィンの性質の一層の改良が期待される。さらに、必要であれば、下塗りとしては高い耐食性と、上塗りの均一塗装には十分な親水性を保持した皮膜を形成させた二層構造の上に高親水性の有機皮膜を形成させると、後加工時に使用する工具の摩耗に問題のある無機親水層、例えばシリカゲルや水ガラスが塗膜として出るのを避けることもできる。

（問題点を解決するための手段）

本願第1発明は、一般式：



ここで、 R_1 ：Hまたは CH_3 、 R_2 及び R_3 ：H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基、ベンジル基または $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ のアルカノール基である。

で表わされるモノマー（I）と、カチオン性不

飽和モノマー (II) と、アニオン性不飽和モノマー (III) との共重合により得られる両イオン性ポリマー (A)、及び前記モノマー (I) のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー (B) よりなる群 (A)、(B) から選ばれた少なくとも1種を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とする。

本願第2発明は、第1発明で得られた皮膜上に更に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成させることを特徴とする。

第3発明は、モノマー (I) と、カチオン性不飽和モノマー (II) と、アニオン性不飽和モノマー (III) との共重合により得られる両イオン性ポリマー (A)、及び前記モノマー (I) のホモポリマー若しくはコポリマーの後処理により得られる両イオン性ポリマー (B) よりなる群 (A)、(B) から選ばれた少なくとも1種、ならびに水溶性架橋剤 (C) を含む水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥することを特徴とする。

架橋反応を十分に進行させることが必要である。

さらに、後述の如く、基体となるアルミニウム表面に耐食性を賦与することを目的としてクロム酸、重クロム酸やその塩類等を添加する場合にも、上記モノマー (I)、(II)、(III) により、生成されるポリマーは、充分な混合安定性を有しているため、クロム酸によるアルミニウム表面の耐食化成処理と (共) 重合体塗膜形成処理が一回の操作で完了し、さらに両処理効果が組み合わされて、すぐれた表面性能が得られる。

以下、具体的に本発明を説明する。

水溶性無機架橋剤 (C) としては、ポリマー (A)、(B) と錯化合物を形成し得る金属化合物を用いることができる。錯化合物を形成し得る金属化合物としては、表1の4配位数以上の金属化合物が挙げられ、特にCr、Ti、Al、Zr化合物のうち、特に水溶性の高い化合物、すなわち、クロム酸、重クロム酸及びその塩、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、乳酸とチタニウムアルコキシドとの反応物、硝酸ジルコ

ニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、ジルコン弗酸及びその塩、硫酸アルミ等が有効である。

第4発明は、第2発明で得られた皮膜上に更に水ガラス水溶液を塗布して乾燥させ、親水性皮膜を形成させることを特徴とする。

アクリルアミド (一般式のR₁、R₂、R₃ = H) のポリマーが親水性にすぐれていることは公知であるが、線状構造のものは水に溶解し易いため熱交換器の親水性皮膜には不適である。ところが、ポリアクリルアミドを両イオン性ポリマーとし、あるいはさらに、架橋剤によって網状構造にすると、水に不溶性となり、熱交換器の皮膜として用いることができ、皮膜として種々のすぐれた性質が現われることが分かった。すなわち本発明に於ては生成皮膜を非水溶化して流水中に置いても流去することなく、永続性のある皮膜を形成させ、また、後加工工程で使用される場合もある有機溶媒、例えばトリクロロエタン等に対しても溶解することを防止する。このようなすぐれた性質を得るためには、両イオン性ポリマー (A)、(B) を生成するか、あるいは、さらに、水溶性の架橋剤を水溶性 (共) 重合体溶液中に均一に混合し、

表1

配位数	金 属 イ オ ン					
2	Cu(I)	Ag(I)	Hg(I)	Hg(II)		
4	Li(I)	Ba(II)	B(III)	Zn(II)	Cd(II)	
	Hg(II)	Al(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	
	Ag(II)	Au(III)	Pd(II)	Pt(II)		
6	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	Ti(IV)	V(III)	
	V(IV)	Cr(III)	Mn(II)	Mn(III)	Fe(II)	
	Fe(III)	Co(II)	Co(III)	Ni(II)	Pd(IV)	
	Pt(IV)	Cd(II)	Al(III)	Sc(III)	Y(III)	
	Si(IV)	Sn(II)	Sn(IV)	Pb(II)	Pd(IV)	
8	Hu(III)	Rh(III)	Os(III)	Ir(III)	ランタニド	
	Zr(IV)	Hf(IV)	Mo(IV)	W(IV)		
	U(IV)	ウラン				

水溶性有機架橋剤としては、水溶性のブロック化ポリイソシアネート及び/または、水溶性のポリメチロール、ポリグリシジル、ポリアジリジル化合物を用いることができる。この具体例としては、NaHSO₃でブロック化したポリイソシアネート (例：第一工業製薬製エラストロン)、メチロールメラミン、メチロール尿素、メチロール化ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサライドのジグ

リシジルエーテル、ジアジリジル化ポリエチレンオキサイド等がある。

水性架橋剤としては有機架橋剤と無機架橋剤を併用することもできる。その例としては、水性のCr, Ti, Al, Zr化合物と水性のブロック化ポリイソシアネート、ポリメチロール、ポリグリシジル、ポリアジリジル化合物との併用が可能である。

架橋剤(C)の使用量は、架橋剤の種類により異なり、また(共)重合体(A), (B)の塗膜を耐食性を主体とした下塗りとして使用する場合は少なく、一層塗布型で用いる場合は多くなるため、共重合体(A), (B)の塗膜の用途によっても異なるが、一般的に言えば使用する重合体または共重合体の100重量部に対して1~400重量部、好ましくは、5~200重量部程度が使用される。

本発明で使用する両イオン性ポリマーの具体例としては一般式(I')₁-(II)₂-(III)₃-(IV)₄の例がある。

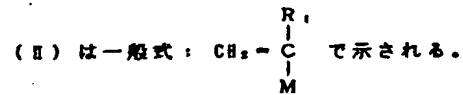
mモルのモノマーがカチオン性モノマー、nモ

ルのモノマーがアニオン性モノマーであり、 $m > 40$ 、 $m = 1 \sim 59$ 、 $n = 1 \sim 59$ 、 $0 \leq o < 30$ 、 $m + n + o = 100$ である。

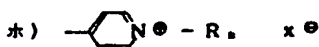
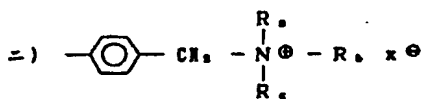
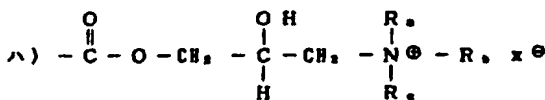
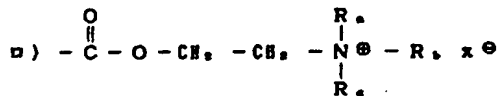
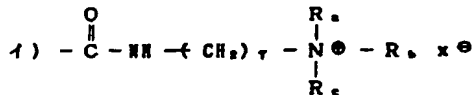
(I')はアクリルアミド、メタクリルアミド、Nメチルアクリルアミド、Nジメチルアクリルアミドである。

(IV)は共重合可能なノニオニックモノマーであり、具体例は、

2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、
ジアセトンアクリルアミド、
メチロールアクリルアミド、
アクリロイルモルホリン、
アクリルニトリル、
(メタ)アクリル酸エステル、
スチレン、
酢酸ビニルである。



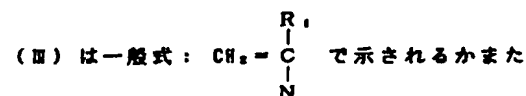
Mは、例えば下記イ)~ホ)



ここで、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ 、アルキル、ヒドロキシアルキル、フェニル、ベンジル

$r = 1 \sim 3$

x^- = 無機、有機酸の酸基である。

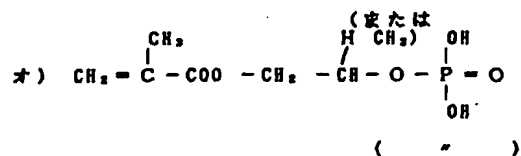
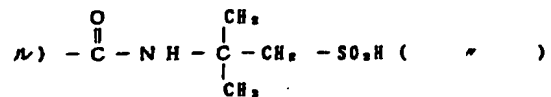
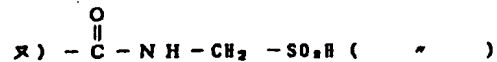


は無水マレイン酸、イタコン酸等のカルボン酸、スルホン酸(フォスホン酸)基を有する不飽和化合物との共重合体である。

Nは例えば、

ヘ) $-\text{COOH}$ (又はその塩)

ト) $-\text{SO}_3\text{H}$ (")



である。

また、ポリマーの後処理の具体例は、

i) アミド基の加水分解によるカルボキシル基への転化、

ii) アミド基を $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 及びホルムアルデヒドによるマンニッヒ反応による

$-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ への転化、

(但し、 R_1 、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルカノール基、ベンジル基である)、

iii) 側鎖エステル基とアルキレンジアミン ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$) の反応による $-\text{CONH}-\text{R}_3-\text{NH}_2$ の導入

(但し、 R_3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキレン基である)、

iv) ii) 及び iii) の反応により得られるアミノ基のアルキル化による4級アミノ化物である。

上記水溶液の塗布方法としては浸漬、噴霧、刷

毛、ロール、フローコート法等が使用されるが、塗布時の糸曳現象を抑えるためには分子量は200万以下、好ましくは100万以下とするのが適当である。粘度や粘度については、使用する塗布方法、所望膜厚等により適当なものが選ばれる。塗膜厚としては、特に熱交換器に用いる場合には、熱効率を高めると共に、耐食性にも寄与させるため0.1ミクロンから10ミクロン以下、好ましくは0.2ミクロンから2ミクロン程度とするのが好ましい。

アルミニウムは予め脱脂処理をし、直接塗布または、ベーマイト処理、クロメート処理等の化成処理を施してから塗布しても良い、但し直接塗布の場合はクロム酸、重クロム酸及びその塩類の添加は特に有効である。

この他に、防錆剤、充填剤、着色剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、防菌防霉剤などが、本願の趣旨や、皮膜性能を損わない範囲で添加し得る。

前述の如く、塗料溶媒としては水を用いるが、

乾燥の促進や、塗膜状態の改善のためにアルコール、ケトン、セロソルブ等の水溶性溶剤の併用を妨げるものではない。

塗布液の安定性は組成によって失々異なるが、両イオン性ポリマーの等電点近傍の使用はポリマーの析出分離が起るため、回避する必要がある。一般的に言えば、カチオン性ポリマーを用いる場合は、中性～酸性側に、アニオン性ポリマーを使用する場合は中性～アルカリ性側で保つことが好ましい。

また、架橋剤側から言えば、金属化合物使用の場合は例えば、炭酸ジルコニルアンモニウム等特殊な化合物以外では一般的に酸性側が好ましく、有機架橋剤の場合は、イソシアネート系にあっては酸性側、メチロール、グリシジル、アジリジル系ではアルカリ性側に保つのが好ましい。

第2、4発明において、有機高分子皮膜上に塗布される水ガラス $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比 (MはLi, Na, K) は、特に制限がないが、2～5のものが一般に使用される。珪酸塩水溶液の濃度は、塗布し易

いように定めればよく、親水性面の性能上にも特に制限はない。珪酸塩水溶液の塗布量は、加熱乾燥後に0.1～5μmの厚さの珪酸塩皮膜が形成されるようにすることが望ましい。皮膜の厚さが0.1μm未満であると、親水性持続効果が十分でなく、5μmを越えると珪酸塩が十分硬化(非水溶化)されなくなったり、亀裂発生などが起り、また熱交換器の性能への悪影響が懸念される。また、水ガラスに、ポリマー、例えばアクリル酸の水溶性塩を添加すると亀裂発生の防止に有効である。珪酸塩の加熱乾燥温度は100～250℃および20秒～10分の範囲内において、高(低)温側では短(長)時間加熱とする。

(作用)

本発明により、両イオン性ポリマーを乾燥して得た塗膜は、水に不溶となるのでアルミニウムフインの塗膜として使用可能になり、従来からポリアクリルアミドについて知られていた親水性の他に、耐食性がすぐれているとの知見が得られた。

かかるすぐれた性質を有する塗膜はアルミニウム熱交換器用表面皮膜として好適である。

以下実施例によりさらに本発明を説明する。

〔実施例〕

実施例における試験法は次のとおりであった。

試験法

- ・接触角 固体表面上に静置した直径 1～2 mm の小水滴の接触角をFACE接触角計 C A - P 型 (協和界面化学) を用いて測定した。
加工後初期のもの、流水浸漬 1 週間後のもの、についてそれぞれ測定した。
- ・耐食性 塩水噴霧試験法 JIS Z-2371 に基づく白錆面積が 5 % に達する迄の噴霧テスト時間で示す。
- ・流水安定性 室温で流水中に 8 H。浸漬後、16 H。、80℃で乾燥する処理を 1 cycle とし、5 cycle 後の対水接触角で示す。

実施例 1

アクリルアミド 95 モル %、アクリル酸 5 モル % の共重合体のアクリルアミド部分的 11 モル % を、ジメチルアミン及びホルムアルデヒドとの反応により、ジメチルアミノメチル化して得られたポリマーの 10 g / l 水溶液を、クロム酸クロメート処理されたアルミニウム板上に塗布し、250℃の電気乾燥炉中で加熱乾燥した。付着した塗膜重量は 0.3 g / m² であった。

実施例 2、3

表 2 に示すように条件を変えて実施例 1 と同様の操作を行なった。結果を表 3 に示す。

以下余白

表 2

実施例 No.	化成処理	ポ リ マ ー	無機架橋剤	有機架橋剤	その他	上 塗
1	クロム酸クロメート	アクリルアミド (95%) アクリル酸 (5%) ジメチルアミン ホルムアルデヒド マシニツヒ反応による約 11 モル % のアミノメチル化 10 g / l	—	—	—	—
2	リン酸クロメート	アクリルアミド (40%) アクリル酸 (10%) 2-ヒドロキシエチルアクリレート (10%) メタクリルアミド (40%) 混合共重合体 40 g / l	—	エラストロン A-42 10 g / l	りん酸 30 g / l	3 号水ガラス (0.5 mm)
3	なし	アクリルアミド (60%) アクリル酸 (30%) ジメチルアミン (10%) 混合共重合体 20 g / l	無水クロム酸 4 g / l	—	—	—

表 3

実施例 No.	接 触 角 (度)		耐食性時間
	初 期	流水テスト後	
1	15~20°	35~45°	>240
2	< 5°	20~25°	"
3	20~25°	30~40°	>216

(発明の効果)

本発明によると親水性および耐食性にすぐれた皮膜が得られる。

特許出願人

日本パーカライズング株式会社

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

(外5名)